

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-195289
 (43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C25D 7/06

(21)Application number : 04-011248

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD

(22)Date of filing : 24.01.1992

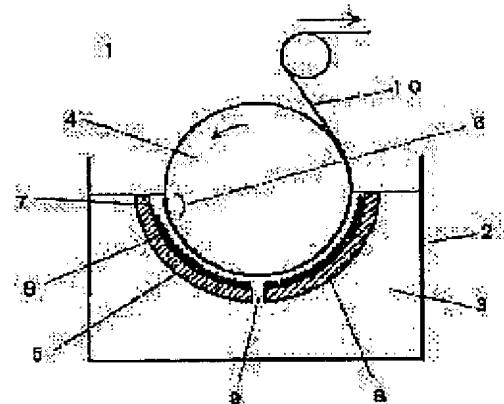
(72)Inventor : SHIMAMUNE TAKAYUKI
NAKAJIMA YASUO

(54) APPARATUS FOR ELECTROLYTIC PRODUCTION OF METALLIC FOIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformize the formation of metallic nuclei and to produce the metallic foil having a uniform thickness by setting the current density of the metallic nucleus forming region where a cathode of a cylinder type is in proximity to the liquid surface of an electrolyte lower than the current density of the metal growing part.

CONSTITUTION: This apparatus 1 for continuous production of the metallic foil is constituted by immersing the lower half part of the cylindrical type cathode 4 into the electrolyte 3 filled in an electrolytic cell 2 and opposing an anode 5 formed to a curved surface shape to this cathode 4. A metallic bar or metallic wire 8 is provided on the other anode surface exclusive of the anode surface facing the metallic nucleus forming region 6 in proximity to the part in first coming contact with the electrolyte 3 on rotating of the cathode 4 to form a low-current density anode surface 7 in such a manner that the current density of the part 6 where the metallic nuclei are generated on the cathode 4 is partially lowered. As a result, the metallic nuclei are uniformly formed on the cathode 4 and the metallic foil 10 having a uniform thickness is obtd. even in the operation at the large current density.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2567537

[Date of registration] 03.10.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 03.10.1999

(19)日本国特許序 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-195289

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl.⁶

C 25 D 7/06

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-11248

(22)出願日 平成4年(1992)1月24日

(71)出願人 390014579

ペルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市石川1159番地

(72)発明者 島宗 孝之

東京都町田市本町田3006-30

(72)発明者 中島 保夫

東京都杉並区南荻窪4-26-1-401

(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 金属箔電解製造装置

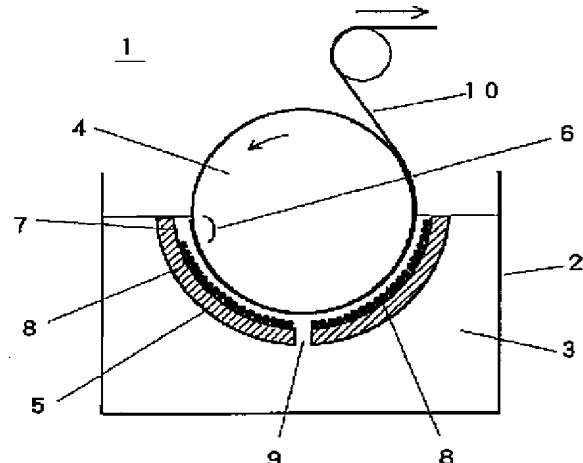
(57)【要約】

【目的】 厚みの均一な金属箔を高速で製造する。

【構成】 円筒型陰極(4)に対向して曲面状の陽極

(5)を有し、円筒型陰極の金属核発生領域(6)に対向する陽極との電極間隔を部分的に大きくして電流密度を低下させ、金属の成長する領域の電流密度を大きくして金属箔を製造する。

【効果】 厚み分布の小さな金属箔を高速で得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒型陰極および円筒型陰極に対向する陽極を有し、回転する陰極表面に電着した金属箔を引きはがし連続的に金属箔を製造する金属箔電解製造装置において、円筒型陰極の表面の金属が最初に電着する部分に、他の電着部分に比べて電流密度が小さな領域を形成したことを特徴とする金属箔電解製造装置。

【請求項2】 電流密度の小さな領域が、陽極との電極間隔を大きくすることによって形成したものであることを特徴とする請求項1記載の金属箔電解製造装置。

【請求項3】 電流密度が小さな領域に対向する陽極面は凹凸のない滑らかな曲面とし、その他の部分の陽極面には、凹凸を設けたことを特徴とする請求項1記載の金属箔電解製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、回転する円筒型陰極上に金属を連続的に析出させる金属箔電解製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 銅箔の製造には種々の方法があるが、主なものは圧延ローラーによって加圧して延伸する方法と電解によって製造する方法である。圧延による方法は、箔の厚みを薄くするにしたがってローラー間の距離、箔の引張り力等の調整のために圧延装置等の制御が複雑となるという問題点を有している。

【0003】 これに対して、電解法による銅箔の製造方法は、薄い銅箔を製造する目的に適した方法である。この方法は1920年代末から1930年代に、アメリカ人エーツとシェークスピアによって開発され、実用化されたものである。とくに、電解銅箔は、トランジスタ等の素子とともに開発された新しい配線方法であるプリント基板用の材料としてひろく用いられている。

【0004】 図2は電解法による銅箔製造装置であるが、銅箔製造装置21は電解槽22内の電解液23中に曲面の半分が没するように回転可能な円筒型陰極24が設けられており、円筒型陰極に対向して曲面状の陽極25が設けられている。円筒型陰極24と陽極25との間の空間には陽極に設けた電解液供給スリット26から電解液が供給され、電解液中から陰極表面に析出した金属銅27を陰極面から接線方向にひきはがしながら連続的に生産する装置である。この装置の基本的な構成は開発の当初のものと変化していないが、より高度な製品を能率よく製造するための工夫が広く行われており、製品精度、製造速度は、格段の進歩をとげている。

【0005】 このために、

(1) 電解液中から金属銅を析出させる円筒型の陰極材料を、初期の硬鉛からチタン、ステンレススチール製とし、陰極表面の精度の向上と、高電流密度の通電を可能とした。

(2) 電解槽内での電解液の流れをより速く、均一にすることによって、10~20A/dm²の電流密度であったものが、50~100A/dm²の高電流密度での運転が可能となつた。

(3) 電解液中に添加物を加えるとともに、添加物の改良を行つた。

(4) 陽極を不溶性の鉛合金として、その耐久性を向上させるとともに高電流密度の電流の通電による高速化が行われた。

10 【0006】 このようにして、基本的なプロセスは変化してはいないが、以前のものに比べて電流密度のみで3~6倍又はそれ以上になっており、箔厚み分布精度も大幅に向上している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 鉛合金製の陽極は変形しやすく、また陽極中の鉛あるいはその他の成分がわずかに溶出する。これらは電解液中へ溶出し、これらの溶出した物質が銅箔中の不純物の原因となる。そこで、こうした問題を解決するために鉛合金製の不溶性陽極に代えて、DSAまたはDSAの商品名で本出願人等が提供しているチタン、タンタル等の弁金属製の基体上に白金族の金属あるいは金属酸化物を主成分とする不溶性金属陽極が電解銅箔の製造に採用されはじめている。

20 【0008】 これらの不溶性電極を使用した場合についても、金属箔の生成条件には不明部分、経験的な部分が多く、鉛や鉛合金電極を使用した場合の条件を踏襲しているが、高電流密度の運転には限界があった。とくに、100A/dm²以上の高電流密度で運転する場合には、銅イオンの供給のために電解液の供給速度を早くする必要があるが、それだけでは均一な性状の箔が得られないという問題があった。

【0009】 金属箔の連続電解装置では円筒型の陰極に対向する半円筒状の陽極は円周の4分の1の大きさに分割し、円筒型陰極の下部の半分に対向して配置している。電解液は陽極の最下部に設けたスリットから円筒型陰極と半円筒状陽極の間に供給され、上部へと電極間隙を上昇しながら電気分解を受けて、陰極ドラムに金属箔を析出する。

40 【0010】 電解液の流速を高めないと電流密度のみを大きくすると、金属イオンの供給量が不足し、さらには陽極で発生する気泡によって電流分布に大きな差が生じる。すなわち、スリットから供給される電解液が円筒型陰極に直接衝突する部分と回転型陰極と電解液の液面が接する部分では電流密度が40%程度低下する。そして、電流分布の不均一が大きくなると、部分的に電極寿命を短くしてしまうという問題点が生じる。

【0011】 一方、電解液の流速を早くすると気泡の抜けが良好となり、電流の分布は一定となるが、電解液の供給用のスリット付近では電解液が直接ドラムに衝突し、その部分での電着状態が変わることが知られて

る。

【0012】金属箔の円筒型陰極の表面への析出過程は、まず最初にドラム面に金属の多数の核が生成し、核が円筒型陰極全体を覆い、核に金属が積層して厚みを増加するという過程を経ている。円筒型陰極上での金属の成長は、多数のデンドライトが金属箔の厚み方向に成長しており、この金属組織がプリント基板用の銅箔として好適であることから電解によって製造した銅箔をプリント基板用にひろく用いている。

【0013】ところが、高電流密度で電解装置を運転すると、得られる金属箔の厚みが不均一となることが起り、高電流密度化には問題があった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、高電流密度化で生じる膜の不均一化の現象を検討したところ、円筒型の陰極上に金属核が生成する部分と金属が成長する部分では、適正な電流密度が異なることを見いだした。

【0015】すなわち、金属核が成長する部分では電流密度は、 $30 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ の比較的小さな電流密度とすることが好ましく、金属の成長する部分では、 10 A/dm^2 程度に電流密度を大きくしても得られる金属箔には問題を生じないのである。

【0016】そこで、本発明では、円筒型の陰極上に金属核が発生する部分の電流密度を部分的に低下させることによって、均一な金属箔を製造するものである。

【0017】電流分布を部分的に低下させることは、円筒型の陰極に対向する陽極との距離を部分的に大きくすることによって容易に実現することができる。

【0018】また、円筒型の陰極を有する金属箔の製造装置では、円筒型の陰極は下部の半分が電解液中にあるが、円筒型陰極が回転してその表面が電解液と接する液面との近傍において金属核が発生するので、金属核が発生する領域に対向する部分の円筒型陰極と陽極との間隔を大きくすることによって金属核が発生する領域の電流密度を金属が成長する領域よりも低下させることができるとなる。円筒型陰極に対向する陽極はちょうど円筒の半分の形状を有しているので、陽極の液面に近傍する端部の一方の円筒型の陰極との間隔を大きくすることによって電流密度を低下させることを行うことができる。

【0019】本発明の電解装置に使用可能な陽極は、高電流密度下で使用することを前提としたもので、陽極の表面には酸化イリジウム等の白金族金属を主とした電極触媒物質の被覆を行ったチタンなどの弁金属の基体を有する不溶性の金属陽極が望ましい。

【0020】運転条件の一例として、直徑が 3 m の円筒型の陰極と対向する陽極との極間距離を 10 mm 、電解液温度を 60°C 、流速を 60 cm/s とし、運転電流密度を 70 A/dm^2 とすると、電解電圧は約 5 V となるが、金属の結晶核が生成する電解液の液面と円筒型陰極との界面の近傍では、実質的な電流密度は、 $55 \sim 60$

A/dm^2 の大きさとなっており、金属結晶核の生成に好ましい電流密度を超過している。この電流域でも使用できることはないが、電解液中へ加える添加剤等の調整や運転条件の制御等をより厳密に行う必要がある。また、さらに大電流密度で運転すると、金属結晶核の生成領域での電流密度が適正な電流から大きく離れてしまう。

【0021】したがって、本発明の金属箔の製造装置では、電解液の界面の近傍の電極間間隔を部分的に大きくすることによって電流密度を部分的に低下させ、結晶核の生成部分の電流密度を適正な範囲内の値に保持するものである。

【0022】本発明の金属箔の電解製造装置について、図面を示して説明する。図1は、本発明の金属箔の電解製造装置の断面図を示す図である。金属箔連続製造装置1は、電解槽2内に満たされた電解液3中に円筒型陰極4の下部の半分が浸されている。円筒型の陰極に対向する陽極5には、円筒型陰極が回転して最初に電解液と接する部分に近接した金属核発生領域6に対向する低電流密度陽極面7を除いて凹凸のない曲面上には金属棒あるいは金属線8が設けられており、電解液は陽極と円筒型の陰極との電極間に陽極に設けた電解液供給スリット9から供給され、円筒型陰極から金属箔10をひきはがし連続的に製造する。

【0023】金属核の発生領域は微小な核が均一に生成するため、平滑であることが好ましいが、金属の成長部分については若干の凹凸は問題ではなく、むしろ凹凸は表面積を増大するので電流密度を大きくしても電極寿命が十分に保持でき、また陽極表面の凹凸によって陽極表面での電解液の滞留部分が形成され、金属箔の特性の向上のために電解液中へ添加する添加物の分解を減少することができる、凹凸のない曲面上にエキスパンデッドメタル等の薄い電極メッシュを貼り付けたり、棒または線状の電極を密に並べたすだれ状の陽極等を使用することが好ましい。

【0024】金属核の生成領域の大きさを大きくとりすぎると、低電流密度の領域が大きくなってしまいエネルギー効率が悪くなり、小さすぎると陰極の円筒型陰極の表面に均一に核が成長しないので、製造装置の大きさ、電流密度等の条件に応じて決める必要があるが、陽極の端部から $10 \sim 50 \text{ cm}$ 程度の範囲が適当であり、 $10 \sim 30 \text{ cm}$ が範囲が好ましい。

【0025】

【作用】金属箔の連続製造装置において、円筒型の陰極の電解液の液面に近接した金属核の生成領域の電流密度を金属の成長部分の電流密度に比べて低下させて、金属核が均一に生成するようにし、大電流密度の運転においても均一な厚さの金属箔を得るものである。

【0026】以下に、実施例を示し、本発明を説明する。

【0027】

【実施例】

実施例1

直径3mの円筒型陰極を有する金属箔の電解製造装置用の陽極として、滑らかな曲面を有し円筒型陰極との電極間距離が10mmの半円筒型のチタンからなる陽極基体の表面に、円筒型陰極の核の生成部分に対向する部分である一方の端部から30cmの部分を除いて直径2.5mmのチタン棒のスダレを敷き詰めて、溶接箇所が円筒型陰極の回転軸方向に均一に分布するようにスポット溶接によって取り付けた。

【0028】次いで、この基体を前処理後、塩化イリジウムと塩化タンタルの比が金属モル比として60:40となるようにブチルアルコールに溶解した塗布液を塗布し、空気中480°Cで10分間焼成した。この操作を15回繰り返して、イリジウムとタンタルの複合酸化物からなる電極被覆を形成して陽極とした。

【0029】得られた陽極を銅箔製造装置に設置したところ、回転型陰極上で金属の核が発生する領域については、電極間間隔は10mmであったが、その他の部分では最小7.5mmとなった。

【0030】電解液として、銅として100g/lとなるように、180g/lの硫酸中に硫酸銅を溶解し、さらに添加剤としてゼラチンを電解液に対して20ppmとなるように加えたものを用いた。

【0031】銅箔製造装置に平均電流密度100A/dm²で通電し、電解液の流速を60cm/秒としたところ、極めて平滑な銅箔が得られた。また、金属銅の成長部分での実質的な電極面積の増加によって実際の電流密度を低下させることにより電極の寿命を長くすることができた。なお、この場合には核生成領域の電流密度は、*

*60A/dm²であった。

【0032】比較例1

実施例1と同じ電解装置を使用し、陽極には直径2.5mmのチタン棒を溶接しなかったことを除いて同じ基体を用い、その表面に実施例と同じく電極被覆を形成した。

【0033】得られた陽極を銅箔製造装置に設置したところ、電極間距離は10mmとなった。実施例1と同じ電解液を用い銅箔製造装置に平均100A/dm²で通電し、電解液の流速を60cm/秒としたところ、最初にわずかではあるが、デンドライトが生成し、そこを中心にして銅箔が成長したためか銅箔は得られたが、全体に厚みのむらのあるものとなってしまった。

【0034】

【発明の効果】円筒型陰極上での金属核が生成する領域の電流密度を低下させ、金属が成長する領域の電流密度を大きくすることによって、均一な厚さの金属箔を高速で得ることが可能であり、また陽極の寿命も長寿命化することができる。

20 【図面の簡単な説明】

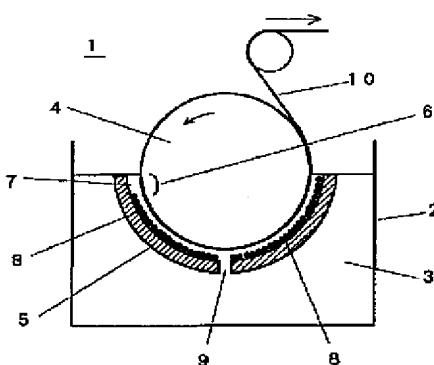
【図1】本発明の金属箔電解製造装置の断面を示した図である。

【図2】従来の銅箔製造装置の断面を示した図である。

【符号の説明】

1…金属箔電解製造装置、2…電解槽、3…電解液、4…円筒型陰極、5…陽極、6…金属核発生領域、7…低電流密度陽極面、8…金属線、9…電解液供給スリット、10…金属箔、21…銅箔製造装置、22…電解槽、23…電解液、24…円筒型陰極、25…陽極、26…電解液供給スリット、27…金属銅

【図1】



【図2】

